

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-186614

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
 B29C 55/12
 C08G 63/181
 C08G 63/60
 // B29K 67:00
 B29L 7:00
 C08L 67:00

(21)Application number : 04-024785

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1992

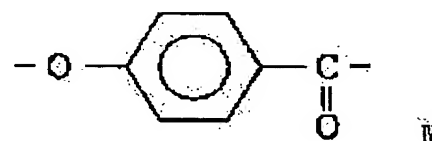
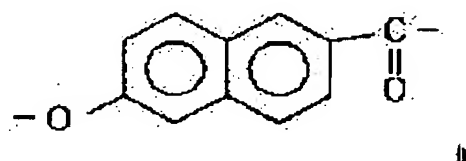
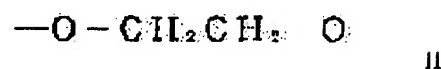
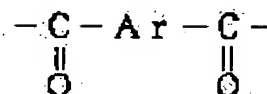
(72)Inventor : KASHIWAMURA TSUGIFUMI
 HARA TETSUYA
 MATSUMOTO MITSUO

(54) POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester film excellent in transparency and gas barrier resistance such as for oxygen, useful as a packaging material for various applications by casting, drawing and heat treatment of a hot liquid crystal polyester made up of specific constituents.

CONSTITUTION: The objective polyester film can be obtained by casting, drawing and heat treatment of a hot liquid crystal polyester. This film has the following characteristics: (1) oxygen permeability (20° C, RH 65%): $\leq 20 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$; and (2) light transmittance: $\geq 60\%$. The polyester can be prepared by acidolysis of e.g. a polyethylene terephthalate-based polyester or polyethylene naphthalate-based polyester with 6-acyloxy-2-naphthoic acid and, as necessary, p-acyloxybenzoic acid followed by raising polymerization degree, being made up of constituents of respective formulas I (Ar is 1,4-phenylene or 2,6-naphthylene) to IV with the following constitution: (a) constituents I and II are equimolar; (b) constituents I and II total 15-90mol%; (c) constituents III and IV total 85-10mol%; and (d) molar ratio of constituent III to a total of constituents III and IV is 0.1-1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3178737

[Date of registration] 13.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE [JP,05-186614,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

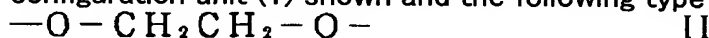
CLAIMS

[Claim(s)]

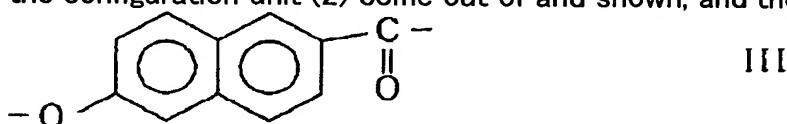
[Claim 1] the following type I -- [Formula 1]



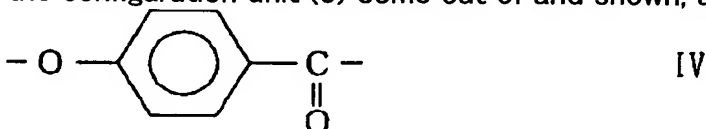
(-- Ar expresses 1 and 4-phenylene group or 2,6-naphthylene among a formula.) -- the configuration unit (1) shown and the following type II -- [Formula 2]



the configuration unit (2) come out of and shown, and the following type III -- [Formula 3]



the configuration unit (3) come out of and shown, and the following type IV -- [Formula 4]



Come out, consist of a configuration unit (4) shown, and a configuration unit (1) and a configuration unit (2) are substantially included by the equal mol number. The total quantity of a configuration unit (1) and a configuration unit (2) 15 - 90-mol %, The total quantity of a configuration unit (3) and a configuration unit (4) is 85 - ten-mol %. The rate of the amount of a configuration unit (3) to the total quantity of a configuration unit (3) and a configuration unit (4) consists of 10 - 100-mol heat liquid crystal polyester which is %. Polyester film characterized by for the amounts of oxygen transparency measured under 20 degrees C and conditions of 65% of relative humidity being below 20 cc, 20 micrometer/m², and day-atm, and light transmission being 60% or more.

[Claim 2] Polyester film according to claim 1 manufactured by extending the non-oriented film which casts heat liquid crystal polyester according to claim 1, and is obtained, and heat-treating it further.

[Translation done.]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186614

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|----|--------|
| C 0 8 J 5/18 | C F D | 9267-4F | | |
| B 2 9 C 55/12 | | 7258-4F | | |
| C 0 8 G 63/181 | N M E | 7211-4J | | |
| 63/60 | N P S | 7211-4J | | |
| // B 2 9 K 67:00 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-24785 | (71)出願人 | 000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)1月14日 | (72)発明者 | 柏村 次史 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内 |
| | | (72)発明者 | 原 哲也 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内 |
| | | (72)発明者 | 松本 光郎 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 高島 一 |

(54)【発明の名称】 ポリエステルフィルム

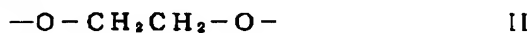
(57)【要約】

【構成】 式I～IVの構成単位A～E〔各々A～Eと略記〕からなり、Aモル数+Bモル数=Cモル数、A+B=15～90モル%、C+D=85～10モル%、C/C+D=10～100モル%（ただし、式I中Arは1, 4-フェニレンまたは2, 6-ナフチレン）の熱液晶ポリエステルからなり、20℃、相対湿度65%下の酸素透過量が20cc・20μm/m²・day・atm以下であり、光線透過率が60%以上のポリエステルフィルム。

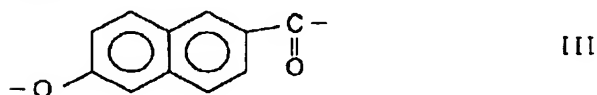
【化1】



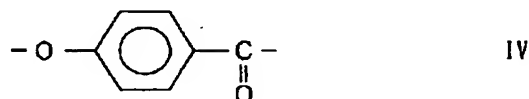
【化2】



【化3】



【化4】

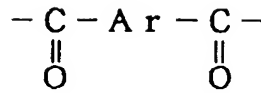


【効果】 優れた透明性とガスバリアー性を有し、高度の透明性とガスバリアー性を必要とする包装材料として有用。

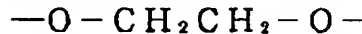
(2)

【特許請求の範囲】

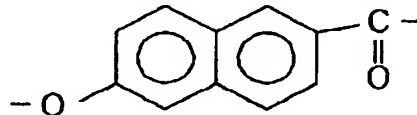
【請求項1】 下記式I



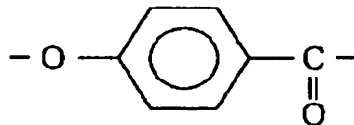
(式中、Arは1, 4-フェニレン基または2, 6-ナ
フチレン基を表す。) で示される構成単位(1)、下記※



で示される構成単位(2)、下記式III



で示される構成単位(3)、下記式IV



で示される構成単位(4)からなり、構成単位(1)と
構成単位(2)を実質的に等しいモル数で含み、構成単位(1)および構成単位(2)の合計量が15~90モ
ル%、構成単位(3)および構成単位(4)の合計量が
85~10モル%であり、構成単位(3)および構成単位
4)の合計量に対する構成単位(3)の量の割合が
10~100モル%である熱液晶ポリエステルからな
り、20℃、相対湿度65%の条件下で測定した酸素透
過量が $20\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下
であり、かつ光線透過率が60%以上であることを特徴
とするポリエステルフィルム。

【請求項2】 請求項1記載の熱液晶ポリエステルを流
延して得られる無配向フィルムを延伸し、さらに熱処理
することにより製造される請求項1記載のポリエステル
フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明性、さらには酸素バ
リヤー性等のガスバリヤー性に優れたポリエステルフィ
ルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、光学的に異方性の溶融相を形成す
るいわゆるサーモトロピック(熱)液晶ポリマーをガス
バリヤー材として用いる方法が提案されている(特開昭
61-192762号公報、特開昭62-119265
号公報、特開昭62-187033号公報、特開昭64
-45242号公報、特開平1-288421号公
報)。また、Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Po
lym. Chem.), 30 (1), 3-4(1989) には、40モル%
のポリエチレンテレフタレートと60モル%の4-アセ
トキシ安息香酸とから製造されるサーモトロピック液晶
ポリマーより得られる溶融押出しフィルムの35℃での

* 【化1】

*

※式II

【化2】

★ ★ 【化3】

☆ ☆ 【化4】

酸素ガス透過量は $36\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であることが報告されている。

【0003】 また、特開昭62-68813号公報に
は、p-アセトキシ安息香酸と6-アセトキシ-2-ナ
フトエ酸とのアセトキシ芳香族カルボン酸混合物をポリ
エチレンテレフタレートと反応させることにより得られ
る共重合ポリエステルが開示されており、アセトキシ芳
香族カルボン酸としてp-アセトキシ安息香酸のみを用
いた場合に較べて曲げ強度、曲げ弾性率、および熱変形
温度が改善されると記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来提
案されている熱液晶ポリマーをガスバリヤー用のフィル
ムとして用いる場合には多くの問題点がある。すなわ
ち、従来提案されている熱液晶ポリマーから得られるフ
ィルムは概して結晶化度が高く、力学的物性の異方性が
大であり、伸度が小であり実質的には延伸が不可能であ
ることからガスバリヤー用のフィルムに成形加工するこ
とが非常に困難である上にガスバリヤー材として用いる
多くの場合に要求される透明性が極めて劣っていること
である。

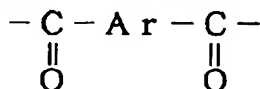
【0005】 一方、力学物性の異方性の小なる成形品を
与える熱液晶ポリマーに関する提案もなされている。た
とえば、特開昭60-28428号公報には、テレフタ
ロイル基、1, 3-ジオキシフェニレン基および2-置
換-1, 4-ジオキシフェニレン基からなるポリエステ
ルが提案されている。このように、イソ骨格、および置
換基の導入により、熱液晶ポリマーの成形性が向上し、
必ずしも充分ではないが、各種の成形体を製造すること
は容易となる傾向にある。しかしながら、本発明者等の
検討によると、上記の方法によるサーモトロピック液晶
ポリマーから得られるフィルムの酸素バリヤー性などの

(3)

ガスバリアー性は、必ずしも高いレベルではなく、さらに該ポリマー溶液から作製した無配向フィルムの延伸性も十分ではないことが判明した。

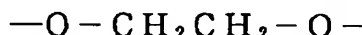
【0006】

【課題を解決するための手段】このような状況に鑑み、本発明者等は、従来の熱液晶ポリマーからなるフィルム*



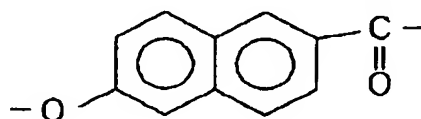
【0009】（式中、Arは1，4-フェニレン基または2，6-ナフチレン基を表す。）で示される構成単位

(1)、下記式II



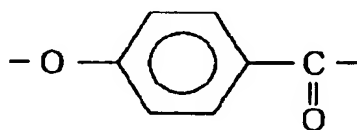
【0011】で示される構成単位(2)、下記式III

【0012】



【0013】で示される構成単位(3)、下記式IV

【0014】



【0015】で示される構成単位(4)からなり、構成単位(1)と構成単位(2)を実質的に等しいモル数で含み、構成単位(1)および構成単位(2)の合計量が15～90モル%、構成単位(3)および構成単位(4)の合計量が10～85モル%であり、構成単位(3)および構成単位(4)の合計量に対する構成単位(3)の量の割合が10～100モル%である熱液晶ポリエステル〔以下、これを熱液晶ポリエステル(I)という〕からなり、20℃、相対湿度65%の条件下で測定した酸素透過量が $20 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、かつ光線透過率が60%以上であることを特徴とするポリエステルフィルムに関する。

【0016】本明細書において用いられる用語「フィルム」は、シート状の極薄のフィルムから肉厚のフィルムを含有するものであり、シート状、板状のみならず瓶状などの容器様様のものをも含有するものである。

【0017】本発明で使用する熱液晶ポリエステル(I)は、構成単位(1)、構成単位(2)および構成単位(3)を必須の構成単位とし、さらに上述の範囲内において、構成単位(4)を含んでもよいものである。

【0018】本発明で使用する熱液晶ポリエステル(I)の構成単位(1)は、テレフタロイル基および/または2，6-ナフタレンジカルボニル基であり、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、あるいはナフタレン-2，6-ジカルボン酸またはそのエステル形

*が達成し得ない優れた透明性を有し、しかも高度なガスバリアー性を備えたフィルムを提供すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、下記式I

【0008】

【化5】

I

※【0010】

【化6】

※

II

★【化7】

III

20 ☆【化8】

☆

IV

成性誘導体により導入される構成単位である。構成単位

(1)の一部、たとえば20モル%までは、他のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体によって導入される構成単位に置き換えられていてもよい。他のジカルボン酸成分としては、たとえば、イソフタル酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、4，4'-オキシジ安息香酸、4，4'-メチレンジ安息香酸、4，4'-スルホニルジ安息香酸、4，4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェン酸などの芳香族ジカルボン酸、または1，4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂環式または脂肪族ジカルボン酸が例示される。また、得られるポリエステルが熔融成形可能な範囲内の量であれば、構成単位の一部を3官能以上の多価カルボン酸由来のものに置き換えることも可能である。

【0019】熱液晶ポリエステル(I)における構成単位(2)は、エチレンジオキシ基であり、エチレングリコールにより導入される。その一部、たとえば20モル%までは、他のグリコールにより導入される構成単位に置き換えられていてもよい。エチレングリコール以外のグリコール成分としては、たとえば、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、1，5-ペンタンジオール

(4)

5

ル、ネオベンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、o-, m-またはp-キシレングリコールなどが例示される。

【0020】また、熱液晶ポリエステル(I)の溶融成形が可能である範囲内の量であれば、構成単位(2)の一部をグリセリン、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコール由来のものに置き換えることも可能である。

【0021】熱液晶ポリエステル(I)における構成単位(1)および構成単位(2)は、通常はテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとを主たる出発物質とする反応、2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとを主たる出発物質とする反応、あるいはテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとを主たる出発物質とする反応によって得られるポリエステルを原料のひとつとして用いることによって、本発明で使用される熱液晶ポリエステル(I)の分子中に導入される。

【0022】原料ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリエチレンナフタレート系ポリエステルまたはこれらの共重合体は、通常のポリエステルの製造に際して提案されている方法に準じて製造することができる。たとえば、ジカルボン酸とグリコールとをエステル化反応したのち重縮合する方法、ジカルボン酸エステルとグリコールとをエステル交換したのち重縮合する方法などが例示される。その際、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、安定剤などを使用することが好ましい結果を与える場合があり、これらの触媒、安定剤などとしては、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの製造において使用しうる触媒、安定剤などとして知られているものを用いることができる。たとえば、これらの反応を促進する触媒としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属の化合物が、また安定剤としてはリン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステルなどのリン化合物を例示することができる。さらに、必要に応じて他の添加物(着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤など)を添加することもできる。

【0023】構成単位(1)および構成単位(2)は、それらの合計量において熱液晶ポリエステル(I)中、15~90モル%の範囲内、好ましくは25~85モル%の範囲内、より好ましくは30~80モル%の範囲内で存在する。

6

【0024】構成単位(3)および構成単位(4)は、それぞれ、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸もしくはそのエステル形成性誘導体により導入される構成単位およびp-ヒドロキシ安息香酸もしくはそのエステル形成性誘導体により導入される構成単位である。構成単位

(3)および構成単位(4)の一部、たとえば10モル%までは、構成単位(3)および構成単位(4)以外の構成単位、すなわち6-オキシ-2-ナフトイル基およびp-オキシベンゾイル基以外のオキシ芳香族カルボニル基に置き換えられていてもよい。かかる基を形成するためのヒドロキシカルボン酸成分として、m-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-3-クロロ安息香酸、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸、7-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、5-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、p-ヒドロキシメチル安息香酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシメトキシ安息香酸、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、4-ヒドロキシ酪酸またはそれらのエステル形成性誘導体を例示することができる。さらには熱液晶ポリエステル(I)が溶融成形が可能な範囲内の量であれば、多価ヒドロキシ酸などを配合することもできる。

【0025】熱液晶ポリエステル(I)において、構成単位(3)および構成単位(4)の含有量の合計は、10~85モル%の範囲が適当であり、好ましくは15~75モル%であり、より好ましくは20~70モル%である。構成単位(3)および構成単位(4)の含有量の合計が85モル%を越えると、溶融重合が困難になること、フィルム成形性が著しく損なわれることなどの不都合が生じ、10モル%未満であると、得られるポリエステルは熱液晶を形成せず、フィルムのガスバリアー性が大きく低下する。

【0026】また、構成単位(3)および構成単位(4)の合計量に対する構成単位(3)の量の割合は10~100モル%、好ましくは20~100モル%、より好ましくは30~100モル%であり、このことにより、優れたフィルム成形加工性を有し、かつガスバリアー性に極めて優れたフィルムを与える。

【0027】熱液晶ポリエステル(I)における構成単位(3)および構成単位(4)は、通常対応するヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(たとえばアシルオキシカルボン酸)を原料として用いることによりポリマー分子中に導入される。アシルオキシカルボン酸としては、対応するヒドロキシカルボン酸と低級脂肪酸酸無水物(特に、無水酢酸)などとの反応によって得られるような低級脂肪酸アシルオキシカルボン酸(特に、アセトキシカルボン酸)が特に好ましい。

【0028】さらに、必要に応じて他の添加剤(着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤など)を添加することもできる。

50

(5)

7

【0029】熱液晶ポリエステル(I)は熔融相において液晶を形成する(光学的異方性を示す)。熔融相におけるこのような光学的異方性の確認は、周知の加熱装置を備えた偏光顕微鏡を用いて、直交ニコル下で試料の薄片、好ましくは5~20 μ m程度の薄片をカバーガラス間にはさみ一定の昇温速度下で観察し、一定温度以上で光を透過することを見ることにより行い得る。なお、本観察においては高温下でカバーガラス間にはさんだ試料に軽く圧力を加えるか、あるいはカバーガラスをずり動かすことによってより確実に偏光の透過を観察し得る。本観察において偏光の透過し始める温度が、光学的に異方性の熔融相への転移温度である。熔融成形の容易さの点から、この転移温度は350℃以下、より好ましくは300℃以下であることが望ましい。

【0030】熱液晶ポリエステル(I)の光学的に異方性の熔融相への転移温度は、従来提案されている熱液晶ポリエステルとは異なり、示差走査熱量計により決定することは難しい。すなわち、熱液晶ポリエステル(I)を示差走査熱量計により測定した場合には、組成によっては明確な吸熱ピークが観測されない場合があり、たとえば吸熱ピークが観測される場合にも、該ピークは必ずしも、結晶から液晶への転移に基づくものではない。熱液晶ポリエステル(I)では、構成単位(3)の割合が増加するに従って吸熱ピークが小となり、構成単位(3)の割合の合計が35モル%以上では吸熱ピークが観測されなくなることが多い。

【0031】熱液晶ポリエステル(I)の製造は、たとえば先ずポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリエチレンナフタレート系ポリエステルまたはこれらの共重合体または混合物を、好ましくは6-アシルオキシ-2-ナフトエ酸およびp-アシルオキシ安息香酸でアシドリシスすることによってポリエステルフラグメントを調製し、引き続いてこのポリエステルフラグメントの重合度を上昇させることによって目的とする熱液晶ポリエステル(I)を調製する方法で行われる。第一段階のアシドリシスは、通常、窒素、アルゴン、二酸化炭素のような不活性ガス雰囲気下250~300℃で行われる。

【0032】原料化合物として、6-アシルオキシ-2-ナフトエ酸およびp-アシルオキシ安息香酸を用いることのほか、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびp-ヒドロキシ安息香酸を用いることもできる。その場合には、当該化合物と低級脂肪酸無水物、好ましくは無水酢酸を反応させ、実質的にすべてのヒドロキシル基をアシルオキシ基、好ましくはアセトキシ基に変換(アシル化)したのちに、生成した対応するアシルエステルを単離することなく原料ポリエステルと反応させることにより本発明で使用される熱液晶ポリエステル(I)が製造される。この場合、原料ポリエステルは、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびp-ヒドロキシ安息香酸の

8

アシル化反応の前後の任意の時期に系に加えることができる。

【0033】この6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびp-ヒドロキシ安息香酸のアシル化反応段階では、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の含有量が多い組成の場合、反応の進行に伴って生成する6-アシルオキシ-2-ナフトエ酸が系内に析出し、系内が不均一になるために、その後の重合を円滑に進行させることが困難になることがあるのみならず、生成するポリマーのランダム性にも好ましくからざる影響を及ぼすことがある。そこで、それを未然に防止するために、目的とするアシル化反応に悪影響を及ぼさず、かつ100~300℃程度の沸点を有する溶媒、特に好ましくは酢酸を系内に存在させ、かつ原料ポリエステルのアシドリシスが十分に完結するような反応温度条件を採用することが好ましい。

【0034】次に、6-アシルオキシ-2-ナフトエ酸とp-アシルオキシ安息香酸および原料ポリエステルとのアシドリシス反応を行う。このアシドリシスの段階でアシル基由来の低級脂肪酸族酸(たとえば、酢酸)は理論留出量の大半が系外に出る。次いでこのアシドリシス反応の生成物に対して減圧下、250~350℃でさらに脱低級脂肪酸族酸を行い、所望のフィルムを成形するのに好適な粘度、たとえば0.1デシリットル/g以上の対数粘度にまで重合度を増大させる。この場合、重合温度は反応速度の点から270℃以上、またポリエステルの安定性の点から350℃以下の温度であることが好ましいが、特に好ましくは270~320℃である。この重合段階においては系内の減圧度を徐々に高め、最終的に1mmHg以下、好ましくは0.5mmHg以下にすることが望ましい。また、さらに分子量を高めるために、周知の固相重合法などを用いることも組成によっては可能である。

【0035】熱液晶ポリエステル(I)の、ペンタフルオロフェノール中、60℃で測定した対数粘度は、得られる成形品の力学強度の点から、0.1デシリットル/g以上、好ましくは0.3デシリットル/g以上、より好ましくは0.4デシリットル/g以上である。また、対数粘度に臨界的な上限値はないが、熔融重合の容易さ、成形性等の点から3.0デシリットル/g以下、好ましくは2.0デシリットル/g以下であることが望ましい。

【0036】熱液晶ポリエステル(I)は、従来の公知の熱液晶ポリマーと異なり、熔融状態から急冷して得られるフィルムの結晶化度が極めて低く、通常の場合にはX線回折により求められる結晶化度は20%以下である。ポリエステル中の構成単位(3)および(4)の割合が増加するに従って結晶化度が低下する。このため、熱液晶ポリエステル(I)から得られるフィルムは、従来提案されている熱液晶ポリエステルとは異なり、一軸方向および二軸方向の熱延伸が可能であり、多くの場合

(6)

9

2×2 倍以上または 3×3 倍以上の同時、あるいは逐次二軸延伸が可能である。

【0037】本発明のフィルムを製造するに際しては、まず熱液晶ポリエステル (I) を流延 (キャスト) する。その際、通常は熱液晶ポリエステル (I) を溶媒に溶解してから流延を行う。その溶媒としては、常温または加熱下に該ポリエステルを溶解し得るものであればよく、このような溶媒としては、たとえばペンタフルオロフェノール、トリフルオロ酢酸、p-フルオロフェノール、ペンタフルオロイソプロパノール、フェノールなどを挙げることができるが、沸点および溶解度の点からペンタフルオロフェノールを用いることが好ましい。上記溶媒には、後述の流延時に該ポリエステルが析出しない範囲内で他の溶媒、たとえばクロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタンなどを混合して用いることも可能である。

【0038】熱液晶ポリエステル (I) の溶解濃度は、熱液晶ポリエステル (I) が透明で均一に溶解されうる濃度であれば特に限定はないが、作業性あるいは経済性の点から通常 0.1~15 重量%、好ましくは 1~10 重量%の範囲である。

【0039】ついで上記の溶液を必要に応じてフィルターによって濾過し、溶液中に含まれる微細な異物を除去したのち、テフロンなどのプラスチック、金属、ガラスなどよりなる表面平坦かつ均一な支持体上に流延し、その後溶媒を揮散させたのちに支持体から剥離することによって、無配向フィルムを得る。このようにして得られた無配向フィルムは、通常溶融成形により得られるフィルムよりも約 15~30℃程度低いガラス転移点を有する。該無配向フィルムは、そのガラス転移点より 5℃以上低い温度で加熱乾燥することが好ましい。

【0040】このようにして得られた無配向フィルムは透明であり、熱液晶ポリエステル (I) の分子は実質的に配向していない。このことは、たとえば X 線広角散乱法または偏光顕微鏡観察などにより確認される。さらに、その透明性は、たとえば市販の分光光度計により可視光領域条件下で測定した透明度が 60~95%の範囲にある。

【0041】上記の無配向フィルムの厚みには特に制限はなく、後述の延伸処理および熱処理の後、最終的に得られるフィルムに要求される厚みに対応して設定することが可能であるが、通常は 1~1000 μm の範囲が用いられる。このような無配向フィルムの厚みは、たとえば用いる溶液の濃度あるいは流延条件などにより設定することが可能である。

【0042】次いで、上記の無配向透明フィルムを延伸する。上記の無配向フィルムは、従来提案されている熱液晶ポリエステルとは異なり、通常 2×2 倍以上または 3×3 倍以上の同時、あるいは逐次二軸延伸が可能である。

10

【0043】この延伸処理時における延伸倍率は、1.2×1.2 倍以上、好ましくは 1.5×1.5 倍以上、より好ましくは 2×2 倍以上である。延伸倍率が 1.2×1.2 倍に満たない場合には、後述の熱処理の際にフィルムの透明性が大幅に低下する場合があります。好ましくない。

【0044】また、この延伸処理を行う温度は、得られた無配向フィルムのガラス転移点よりも約 5℃~約 30℃、好ましくは約 10℃~25℃高い温度範囲が好適であり、この温度範囲よりも低い温度の場合にはフィルムの延伸性が十分ではなく、また高い温度の場合にはフィルムの透明性が損なわれることがあるために好ましくない。

【0045】上記延伸処理に次いで熱処理を行う。この場合の加熱温度は延伸に供した無配向フィルムのガラス転移点よりも約 5~約 50℃、好ましくは約 10~約 40℃高い温度領域において 15 分間~20 時間、好ましくは 30 分間~15 時間行うことが好ましい。熱処理温度が低すぎる場合には得られるフィルムのガスバリアー性が十分に発現せず、また高すぎる場合には得られるフィルムの透明性が損なわれることがあるために好ましくない。

【0046】本発明のフィルムはガスバリアー性に優れており、たとえば酸素バリアー性はポリエチレンテレフタレートフィルムの 20~400 倍以上の性能を有している。本発明のフィルムの、20℃、相対湿度 65%の条件下で測定した酸素透過量は、20 cc・20 μm/m²・day・atm 以下である。本発明のフィルムは該酸素透過量が 15 cc・20 μm/m²・day・atm 以下であるものが好ましく、10 cc・20 μm/m²・day・atm 以下であるものがより好ましい。

【0047】また、本発明のフィルムは透明性に優れており、ASTM D-1003-61 にて測定したその光線透過率は、60%以上である。本発明のフィルムは光線透過率が 65%以上であるものが好ましく、70%以上であるものがより好ましい。

【0048】本発明のポリエステルは、衛生性、保香性、加工性などにおいて優れた性質を有しているため、醤油、ソースなどの調味料、ジュース、などのソフトドリンク、化粧品、医薬品などのフィルム状容器ないしは包装材として広く利用することができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の物性値の測定は次の方法に従った。

【0050】1) 対数粘度 (η_{inh})

ペンタフルオロフェノール溶媒を用いて 0.1 g/デシリットルの濃度で 60℃で測定した。

【0051】 $\eta_{inh} = \ln(t_1/t_0) / c$

【0052】〔式中、 η_{inh} は対数粘度 (デシリットル/g) を表し、 t_0 は溶媒での流下時間 (秒) を表し、 t_1

(7)

11

は試料溶液での流下時間(秒)を表し、cは溶液中の試料の濃度を表す。]

【0053】2) 熱分析

示差走査熱量計(DSC;メトラー社製、TA-3000型)を用い、熱液晶ポリエステルを熔融状態から急冷して得た試料については、10℃/分の昇温速度にて30~300℃の温度範囲で測定し、得られた無配向フィルムについては一旦熔融することなく10℃/分の昇温速度にて0~300℃の温度範囲で測定した。

【0054】3) 酸素透過量(PO₂)

ガス透過率測定装置(MODERN CONTROLS社製 OX-TRAN10/50A)を使用して20℃、相対湿度65%の条件下で測定した。単位はcc・20μm/m²・day・atmである。

【0055】4) フィルムの透明度

ポイック積分球式光線透過率計(日本精密光学株式会社製、SEP-HS・30D-R型)を使用してASTM D-1003-61に準じた方法で測定した。

【0056】合成例1

攪拌機、蒸留塔および窒素ガス吹き込み口を備えた内容積8リットルの反応器に、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸1316g(7.0モル)、p-ヒドロキシ安息香酸138g(1.0モル)、無水酢酸918g(9.0モル)、フェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒を用いて30℃で測定した極限粘度が0.70デシリットル/gのポリエチレンテレフタレート384g

(2.0モル)および反応溶媒としての酢酸960g

(16.0モル)を仕込み、反応系内を3回窒素置換したのち、窒素気流下、還流条件下で約2時間攪拌加熱した。次に230℃で約2時間攪拌加熱し、その後約2時間かけて270℃まで昇温した後、徐々に系内を減圧にし、280℃、約30mmHgで約2時間反応させた結果、理論留出量の約95%の酢酸および無水酢酸が留出した。次に反応系内の真空度をさらに上昇させ、1mmHg以下で1時間反応させたのち生成したポリエステル(これを熱液晶ポリエステルAと称する)を取り出した。

【0057】得られたポリエステルの微小片を顕微鏡用加熱装置(リンクム(Linkam)社製、TH-600)内で窒素雰囲気下、10℃/分の速度で昇温し、偏光顕微鏡直交ニコル下で観察したところ、150℃付近から光を透過し始め、その後昇温に伴って透過光量はさらに増大し、最終的に350℃まで昇温しても光学的に異方性の熔融相を形成したままであった。また、本ポリエステルを280℃の熔融状態から30℃に急冷した試料を、10℃/分の昇温速度で30~400℃の範囲でDSCで分析した結果、95℃にガラス転移点が観測された以外、吸熱ピークはまったく観測されなかった。さらに本ポリエステルを熔融状態から急冷した試料の結晶化度をX線広角散乱法で測定した結果、該試料の結晶化度は10%であった。さらに本ポリエステルの、ペンタフルオ

12

ロフェノール溶媒中、60℃で測定した対数粘度は1.02デシリットル/gであった。

【0058】合成例2

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸1128g(6.0モル)、フェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒を用いて30℃で測定した極限粘度が0.65デシリットル/gのポリエチレンテレフタレート975g(4.0モル)、無水酢酸734g(7.2モル)および反応溶媒としての酢酸720g(12.0モル)を、合成例1で用いた反応器に仕込み、反応系内を3回窒素置換したのち窒素気流下、還流条件下で約2時間攪拌加熱した。次に230℃で約2時間攪拌加熱し、その後約2時間かけて270℃まで昇温した後、徐々に系内を減圧にし、290℃、約30mmHgで約2時間反応させた結果、理論留出量の約95%の酢酸および無水酢酸が留出した。次に反応系内の真空度をさらに上昇させ、1mmHg以下で1時間反応させたのち生成したポリエステル(これを熱液晶ポリエステルBと称する)を取り出した。

【0059】得られたポリエステルの微小片を合成例1におけると同様にして偏光顕微鏡直交ニコル下で観察したところ、150℃付近から光を透過し始め、その後昇温に伴って透過光量はさらに増大し、最終的に350℃まで昇温しても光学的に異方性の熔融相を形成したままであった。また、本ポリエステルを合成例1と同様にDSCで分析した結果、90℃にガラス転移点が観測された以外、吸熱ピークはまったく観測されなかった。さらに本ポリエステルを熔融状態から急冷した試料の結晶化度をX線広角散乱法で測定した結果、該試料の結晶化度は8%であった。さらに本ポリエステルの、ペンタフルオロフェノール溶媒中、60℃で測定した対数粘度は1.15デシリットル/gであった。

【0060】合成例3

p-アセトキシ安息香酸1080g(6.0モル)および合成例1で用いたものと同様のポリエチレンテレフタレート768g(4.0モル)を合成例1で用いたと同様の反応器に仕込み、反応系内を3回窒素置換したのち、窒素気流下、280℃で約1時間攪拌加熱したところ、理論留出量の約90%の酢酸が留出した。次に系内を徐々に減圧にし、最終的に1mmHg以下で5時間反応させたのち、生成したポリエステル(これを熱液晶ポリエステルCと称する)を取り出した。

【0061】得られたポリエステルの微小片を合成例1におけると同様にして偏光顕微鏡直交ニコル下で観察したところ、200℃付近から光を透過し始め、その後昇温に伴って透過光量はさらに増大し、最終的に350℃まで昇温しても光学的に異方性の熔融相を形成したままであった。また、本ポリエステルを合成例1におけると同様にしてDSCで分析した結果、ガラス転移点は明確には観察されず、205℃に吸熱ピークが観測された。さらに本ポリエステルを熔融状態から急冷して得た試料

(8)

13

の結晶化度をX線広角散乱法で測定した結果、該試料の結晶化度は25%であった。さらに本ポリエステル、ペンタフルオロフェノール溶媒中、60℃で測定した対数粘度は0.60デシリットル/gであった。

【0062】合成例4

テレフタル酸166g(1.0モル)、レゾルシノールジアセテート100g(0.52モル)、およびメチルヒドロキノンジアセテート104g(0.5モル)を、合成例1で用いたと同様の反応器に仕込み、反応系内を3回窒素置換したのち、窒素気流下攪拌しながら5時間かけて200℃～320℃に昇温し、理論留出酢酸量の約90%を留出させた。その後、反応系内の真空度をさらに上昇させ、1mmHg以下で1時間反応させたのち、生成したポリエステル(これを熱液晶ポリエステルDと称する)を取り出した。

【0063】得られたポリエステルの微小片を合成例1におけると同様にして偏光顕微鏡直交ニコル下で観察したところ、200℃付近から光を透過し始め、その後昇温に伴って透過光量はさらに増大し、最終的に350℃まで昇温しても光学的に異方性の溶融相を形成したままであった。また、本ポリエステルの微小片を合成例1におけると同様にしてDSCで分析した結果、127℃にガラス転移点、200℃に吸熱ピークが観測された。さらに本ポリエステルの微小片を溶融状態から急冷した試料の結晶化度をX線広角散乱法で測定した結果、該試料の結晶化度は10%であった。さらに本ポリエステルの微小片をペンタフルオロフェノール溶媒中、60℃で測定した対数粘度は0.55デシリットル/gであった。

【0064】実施例1

合成例1で合成した熱液晶ポリエステルAを、ペンタフルオロフェノール/クロロホルム(30/70重量比)混合溶媒に溶解し、濃度約5%の溶媒を調製した。この溶液を濾過したのち、ガラス板上に流延し、窒素気流下および減圧下に約50℃で溶媒を揮散させ、透明な無配向フィルムを得た。得られたフィルムの厚みは約80μmであった。このフィルムは、X線広角散乱法および偏光顕微鏡直交ニコル下での観察により無配向性であることが確認された。またこのフィルムの微小片を昇温速度10℃/分で0℃～300℃の温度範囲でDSCで分析した結果、65℃にガラス転移点が観測された以外吸熱ピークはまったく観測されなかった。次にこの無配向フィルムを二軸延伸装置(芝山科学器械製作所製)を用いて85℃で2×2倍に同時二軸延伸し、さらに100℃で12時間熱処理して厚み約20μmの透明な延伸フィルムを得た。

【0065】本フィルムの酸素透過量および透明度の評価結果を表1に示す。

【0066】実施例2

合成例2で合成した熱液晶ポリエステルBを用い、実施

14

例1におけると同様にして無配向フィルムを作製した。本フィルムの微小片を実施例1におけると同様にしてDSCで分析した結果、60℃にガラス転移点が観測された以外、吸熱ピークはまったく観測されなかった。次にこの無配向フィルムを80℃で2×2倍に同時二軸延伸し、さらに100℃で12時間熱処理して透明な延伸フィルムを得た。

【0067】本フィルムの酸素透過量および透明度の評価結果を表1に示す。

10 【0068】比較例1

合成例3で合成した熱液晶ポリエステルCを用い、実施例1におけると同様にして無配向フィルムを作製した。本フィルムの微小片を実施例1におけると同様にしてDSCで分析した結果、48℃にガラス転移点、205℃に吸熱ピークが観測された。次にこの無配向フィルムを70℃で2×2倍に同時二軸延伸したのち、さらに80℃～100℃の範囲の各温度において熱処理を試みたが、いずれの温度においてもフィルムの白化および収縮が著しく、良好なフィルムを得ることができなかった。

20 【0069】比較例2

合成例4で合成した熱液晶ポリエステルDを用い、実施例1におけると同様にして無配向フィルムを作製した。本フィルムの微小片を実施例1におけると同様にしてDSCで分析した結果、97℃にガラス転移点、200℃に吸熱ピークが観測された。次に、この無配向フィルムに対して95℃～130℃の範囲で2×2倍に同時二軸延伸を試みたが、いずれの温度においても延伸性は全く認められず、すべてフィルムが破断した。

【0070】比較例3

30 合成例1で用いた熱液晶ポリエステルAを280℃で溶融熱プレスしたのち、水冷式冷却プレスで急冷し、厚み約80μmのフィルムを作製した。このフィルムを実施例1で用いたと同様の装置を用いて150℃で2×2倍に同時二軸延伸し、厚み約20μmの延伸フィルムを得た。

【0071】本フィルムの酸素透過量および透明度の評価結果を表1に示す。

【0072】比較例4

40 合成例2で合成した熱液晶ポリエステルBを280℃で溶融熱プレスしたのち、水冷式冷却プレスで急冷し、厚み約80μmのフィルムを作製した。このフィルムを実施例1で用いたと同様の装置を用いて150℃で2×2倍に二軸延伸し、厚み約20μmの延伸フィルムを得た。

【0073】本フィルムの酸素透過量および透明度の評価結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

(9)

15

16

| | 酸素透過量 (cc・20 μ m・day・atm) | 光線透過率 (%) |
|-------|----------------------------------|--------------|
| 実施例 1 | 0.4 | 90 |
| 実施例 2 | 1.2 | 93 |
| 比較例 3 | 0.4 | 28 |
| 比較例 4 | 1.1 | 34 |

【0075】

バリアー性を必要とする各種の包装材料として有用であ

【発明の効果】本発明のフィルムは、優れた透明性とガ
スバリアー性を有しており、従って高度な透明性とガス

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B29L 7:00

C08L 67:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

4F